

1E06

イオン移動度質量分析法を用いた酸化ニッケルクラスター負イオンの構造と反応の研究

(東北大院理) ○東 将平、森山 遼一、中野 元善、大下 慶次郎、美齊津 文典

Structures and reactions of nickel oxide cluster anions investigated

by ion mobility mass spectrometry

(Graduate School of Science, Tohoku Univ.) ○Shohei Azuma, Ryoichi Moriyama,

Motoyoshi Nakano, Keijiro Ohshimo, and Fuminori Misaizu

【序】酸化ニッケルは酸化反応などの触媒や担持触媒として用いられている。酸化ニッケルクラスターは、酸化ニッケルの触媒作用を研究するための微視的モデルとして有用である。酸化ニッケルクラスターイオンについてCOとの反応実験が行われており、正イオンでは主にCOの吸着反応、負イオンではCOの酸化反応が観測されている[1-3]。これ以外にもこのクラスターイオンについての研究は多いが、幾何構造を実験で求めた例は少ない。クラスターイオンの反応性や反応機構を議論する上で幾何構造の知見は有用である。そこで、本研究ではイオン移動度質量分析法(IM-MS)を用いて酸化ニッケルクラスター負イオン($Ni_nO_m^-$)の幾何構造を求めた。IM-MSはイオンと緩衝気体との相互作用を利用して構造異性体を分離する手法である。また、IM-MSで得られる衝突断面積の実験値を、理論計算で得られる衝突断面積の理論値と比較することによって幾何構造を帰属することができる。さらに本研究では異性体及びクラスターサイズ選別された $Ni_nO_m^-$ のCOとの反応性を観測した。

【実験方法】金属Niをレーザー蒸発し、 O_2/He 混合気体の超音速分子線と反応させて $Ni_nO_m^-$ を生成した。生成したイオンをパルス電場によりドリフトセルに導入した。セルには静電場が印加され、緩衝気体Heが満たされている。セル内における静電場による加速と、Heとの衝突による減速とのバランスにより、イオンは一定の速度で移動する。クラスターイオンの衝突断面積が大きいほど、セルを抜けるのに必要な時間(到達時間)が長くなる。この到達時間の違いにより構造異性体を分離した。セルを抜けたイオンは飛行時間質量分析計により観測した。イオン輸送特性の理論[4]により、各クラスターイオンの到達時間から衝突断面積を求めた。また、緩衝気体としてCO/He混合ガスを用いることによって、ドリフトセル内で $Ni_nO_m^-$ とCOを反応させて得られる生成物を観測した。

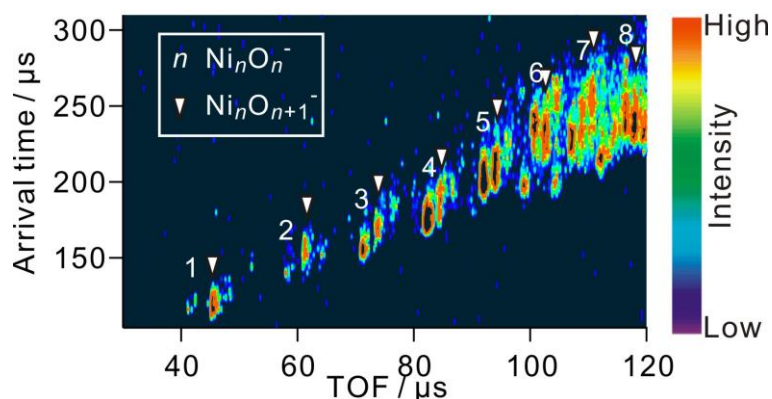
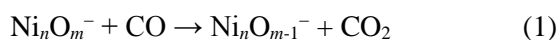


Figure 1 飛行時間-到達時間二次元プロット。横軸(飛行時間)は質量に対応し、縦軸(到達時間)は衝突断面積に対応する。

【結果と考察】 Figure 1に今回観測した Ni_nO_m^- の飛行時間—到達時間二次元プロットを示した。図には Ni_nO_n^- , $\text{Ni}_n\text{O}_{n+1}^-$ の組成が強く観測されている。クラスターサイズの増加にともない、到達時間は単調に増加した。しかし、 $n=6,7$ において、酸素原子数の増加につれて到達時間分布が特異的な変化を示した(Figure 2)。 Ni_6O_8^- , Ni_7O_9^- の到達時間分布には、到達時間の速い成分が観測された。衝突断面積の実験値と理論値の比較から、 Ni_6O_8^- の速い成分をコンパクトな立体構造に帰属した。正イオン $\text{Ni}_n\text{O}_{n-1}^+$, Ni_nO_n^+ ($n=2-9$)の構造は、ニッケル原子数の増加にともない、直線構造から平面構造、立体構造へと段階的に変化することを我々はすでに報告した[3]。一方、本研究の結果、 Ni_nO_n^- の構造は $n \leq 8$ で立体構造ではなく、平面構造になる事がわかった。よって、 Ni_6O_8^- は、 Ni_nO_m^- の中でも少ない原子数でコンパクトな立体構造をとる特異なクラスターであると考えられる。

ドリフトセル内のCO濃度の増加にともなう質量スペクトルの変化をFigure 3に示した。CO濃度を0.25%にすると、0%の時に比べ、酸素過剰な Ni_3O_4^- , Ni_4O_5^- , Ni_5O_6^- の強度の減少が観測された。先行研究では Ni_4O_5^- , Ni_5O_6^- , Ni_7O_7^- によるCOの酸化反応が報告されている[2]。今回観測された強度の減少も、 Ni_nO_m^- がCOに酸素原子を渡す以下の酸化反応が起きるためと考えられる。



さらにCO濃度を増加させると、COの酸化反応によって、より酸素原子数の少ない Ni_8O_6^- , Ni_9O_7^- が新たに観測された。CO濃度が5%の質量スペクトルでは、 NiO_2^- , Ni_2O_3^- , Ni_4O_4^- , Ni_5O_5^- , Ni_6O_6^- , Ni_7O_6^- , Ni_8O_6^- , Ni_9O_7^- が生成物として観測された。これらのクラスターは酸素を失いにくいクラスターと考えられる。これらの反応性の違いをクラスターの構造から議論する。

[1] C. J. Dibble et al., *J. Phys. Chem. A* **116**, 5398 (2012).

[2] K. Sakuma et al., *J. Phys. Chem. A* **117**, 3260 (2013).

[3] K. Ohshimo et al., *J. Phys. Chem. C* **119**, 11014 (2015).

[4] E. A. Mason and E. W. McDaniel, "Transport Properties of Ions in Gases", (John Wiley, New York,1998).

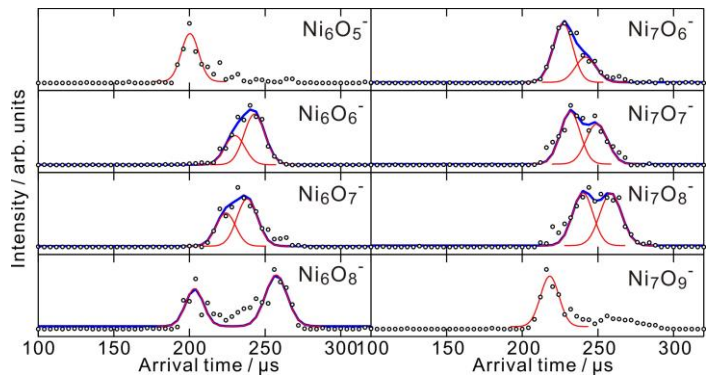


Figure 2 Ni_nO_m^- ($n=6,7$)の到達時間分布。○: 実験値、赤線: ガウス関数、青線: ガウス関数の和

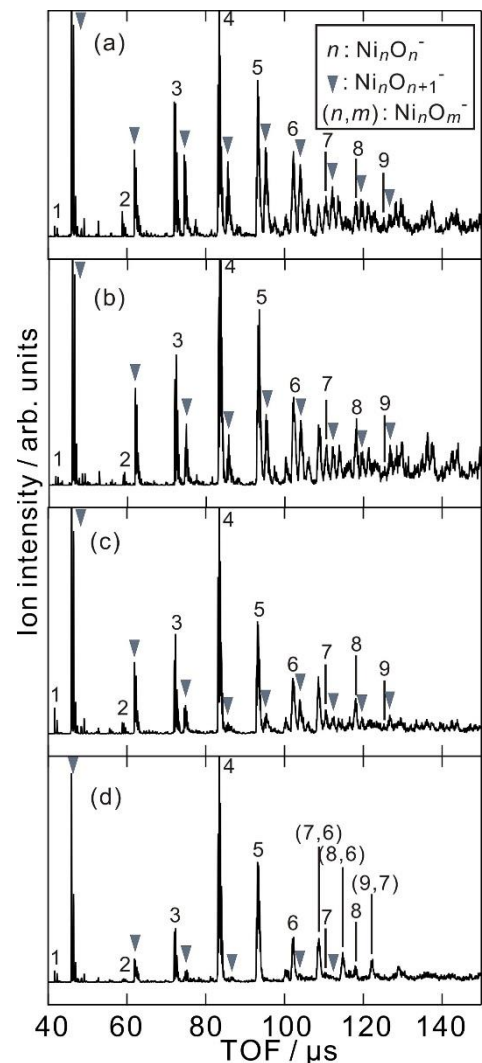


Figure 3 CO 濃度に対する質量スペクトルの変化。CO 濃度はそれぞれ(a) 0%、(b) 0.25%、(c) 1%、(d)5%。